

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-60714

(P2002-60714A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 9 J 151/04		C 0 9 J 151/04	2 C 0 0 5
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	M 4 F 1 0 0
B 4 2 D 15/02	5 0 1	B 4 2 D 15/02	5 0 1 B 4 J 0 0 4
C 0 8 F 253/00		C 0 8 F 253/00	4 J 0 2 6
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z 4 J 0 4 0
審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-253254(P2000-253254)

(22) 出願日 平成12年8月24日 (2000.8.24)

(71) 出願人 596055039

株式会社レヂテックス

神奈川県厚木市上依知1411番地の2

(72) 発明者 沖倉 元治

東京都荒川区西日暮里2丁目9番3号

(72) 発明者 茅 宏幸

神奈川県愛甲郡愛川町中津3318-2 株式
会社レヂテックス内

(72) 発明者 菅井 敬

神奈川県愛甲郡愛川町中津3318-2 株式
会社レヂテックス内

(74) 代理人 100098903

弁理士 大房 孝次 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可剥離性感圧接着剤及びそれを塗工したシート

(57) 【要約】

【課題】 通常では重ねてもブロッキングせず、一定圧力以上で圧接したときのみ接着し、その後容易に剥離が可能な可剥離性の感圧接着剤において、シートへの塗工後の時間経過による接着強度及び接着後の時間経過による剥離強度の著しい改善をはかり、且つ天然ゴム由来の臭い(ゴム臭)の低減及びアレルギーへの安全性を高める。

【解決手段】 可剥離性感圧接着剤成分の天然ゴム由来の蛋白質の含有量とその窒素に基づき(蛋白質の含有量を窒素量に換算したときの値)0.1重量%以下である天然ゴムのビニル系モノマーグラフト共重合ラテックスと充填剤を主成分とし、上記ラテックス100乾燥重量部に対し、充填剤が5~300乾燥重量部配合され、また合成ゴムラテックス0~100乾燥重量部、合成樹脂エマルジョン0~100乾燥重量部を配合して接着剤組成物を構成した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛋白質の含有量がその窒素に基づき0.1重量%以下である天然ゴムビニル系モノマーグラフト共重合ラテックスと充填剤を主成分とし、上記ラテックス100乾燥重量部に対し、上記充填剤が5～300乾燥重量部配合されることを特徴とし、また合成樹脂エマルジョンが0～100乾燥重量部、合成ゴムラテックスが0～100乾燥重量部配合されることを特徴とする可剥離性感圧接着剤組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の可剥離性感圧接着剤組成物において、ビニル系モノマーはメタクリル酸メチルであり、天然ゴム100重量部に対し上記メタクリル酸メチルが5～100重量部、好ましくは5～80重量部グラフト共重合してなる接着剤組成物。

【請求項3】 請求項1または2に記載の接着剤をシートの一部または全面に、固形分換算で平方メートル当り1～20g塗工してなるシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、通常では重ねてもブロッキングせず、一定圧力以上で圧接したときのみ接着し、その後容易に剥離が可能な可剥離性の感圧接着剤、及びその感圧接着剤を塗工したシートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、葉書や封筒により、銀行、証券会社、クレジット会社、保険会社、社会保険庁、その他の民間会社及び公的機関等から、各種の個人情報や利用明細、ダイレクトメールなどが企業や家庭あるいは個人に郵送されることが多く、これらの通知情報の多くは親展性で、個人情報がプリントされたシートは通常では人目につかないよう、全面あるいは所定の部分に可剥離性の感圧接着剤を予めあるいは印刷後塗工し、折りたたんだ状態でプレスロールを通し、強い圧力で押圧接着されている。受取人は接着されているシートを損壊せずに剥がし、プリントされた通知情報を入手できる。しかし、一度剥がされたシートは通常の圧力では再接着することができないので、郵送途中または郵送後の開封の有無が判別しやすくなっている。この機能的な可剥離性感圧接着剤は今後ますます一般企業向けのみならず個人向け情報伝達方法として利用され公共性が高いことから、接着剤に対する機能の信頼性並びに公衆衛生性が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記目的の可剥離性感圧接着剤としては従来より多くの種類の基材ポリマーが使用されているが、接着剤塗工後、印刷されて一定圧力以上で感圧接着されるまでの間、常温常圧下で長期にわたり保管したり放置されたりした場合、接着強度の低下が起こり接着作業においてトラブルの原因になることが

屢々あり、そのため品質管理の面で合理的な生産計画や流通、製品在庫管理が難しい、という課題を有していた。

【0004】また、接着後に受取人により剥離されるまでの期間が長期にわたった場合、剥離強度が弱すぎたり、ときには強すぎたりして、シートが開いたり破損したりすることがあった。

【0005】天然ゴムビニル系グラフト共重合ポリマーは、その接着強度の低下が他のポリマーに比較して少なく、また耐ブロッキング性、耐熱性、耐摩耗性及び印刷適性などの面で評価が高いことで、現在最も多く使用されているが、経時での接着力低下傾向は依然として認められ、その改善が求められている。

【0006】また、天然ゴムラテックスには、天然ゴム由来の蛋白質成分が0.8～2.0重量%含まれており、その変性体である天然ゴムビニル系グラフト共重合体にもその多くが残っている。その蛋白質成分の特有の臭い、一般にゴム臭と呼ばれるものが、印刷時の高温下や受取人が接着面を開いたときに発生し、不快感を与えたり、接着剤取扱い作業時や塗工作業時また受取人が接着面に触れたとき等に、接着剤中の蛋白質成分がアレルギーとしてかゆみやアレルギーを引き起こす可能性が報告されている。これらはごく少数の症例ではあるものの、この種の接着剤は用途上一般個人が接触するものであり、公衆衛生性安全性が求められる。

【0007】本発明は上記のような従来の課題を解決することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、可剥離性感圧接着剤成分の天然ゴム由来の蛋白質がその窒素に基づき（蛋白質の含有量を窒素量に換算したときの値）0.1重量%以下である天然ゴムのビニル系モノマーグラフト共重合ラテックス（100乾燥重量部）と、充填剤の量が5～300乾燥重量部、合成ゴムラテックス0～100乾燥重量部、合成樹脂エマルジョン0～100乾燥重量部及び添加剤との配合で接着剤組成物を構成した。

【0009】この接着剤組成物を塗工したシートにおいて、塗工後の時間経過による接着強度、接着後の時間経過による剥離強度の著しい低下または増加を改善することができた。

【0010】また、天然ゴム由来の蛋白質特有の臭い（ゴム臭）のほとんどが除去されると共に、接着剤中の蛋白質含有量が通常値の1/8～1/20に減量され、アレルギーへの安全性を飛躍的に高めることができた。例えば米国のGuthrie Research InstituteのGuthrie LEAP Assay法でのLEAP Assay Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)は、これまでの天然ゴムメタクリル酸メチル(MMAと称す)グラフト共重合ラテックスが800～1300であるのに対し、本発明の脱蛋白天然ゴムMMAグラフト共重合ラテックスは0.1以

下という結果であった。

【0011】上記のように本発明により、機能上の信頼性が高く且つ公衆衛生上好ましい接着剤及び接着剤塗工シートを得ることができた。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につき、詳しく説明する。

【0013】本発明は、一定圧力以上で加圧された場合に接着し、必要時に容易に剥離が可能な機能をもつ接着剤及びその接着剤を塗工したシートに関するものであり、粘着剤及び粘着テープとは異なり通常の状態では粘着性がない。

【0014】本発明の天然ゴム系感圧接着剤は、原料ポリマーとして、蛋白質の含有量とその窒素に基づき（蛋白質の含有量を窒素量に換算したときの値）0.1重量%以下の天然ゴムビニル系共重合ラテックスを用い、充填剤を上記天然ゴムビニル系共重合ラテックス100乾燥重量部に対し5～300乾燥重量部配合したものを主成分とし、必要に応じ合成ゴムラテックス、合成樹脂エマルジョン及び添加剤を配合してなる。

【0015】また、上記感圧接着剤をシートの全面または一部に、固形分換算で平方メートル当り1～20gの範囲で塗工したものである。

【0016】本発明における脱蛋白処理については特に限定はなく、天然ゴムラテックスの洗浄・精製の繰り返しや、遠心分離法、蛋白質分解性の酵素や細菌の添加による方法等により脱蛋白した天然ゴムラテックスにビニル系モノマーをグラフト共重合して、蛋白質の含有量とその窒素に基づき0.1重量%以下の天然ゴムビニル系共重合ラテックスを得る。また、通常の天然ゴムラテックスを常法によりビニル系モノマーをグラフト共重合した後に、上記の方法で脱蛋白処理しても良い。通常グラフト重合した場合、一部の蛋白質が重合反応により分解されることがある。このためグラフト反応を数回に分割して行っても良い。

【0017】ビニル系モノマーとしては、メタクリル酸メチル、スチレン、グリシジルメタアクリレート、（メタ）アクリルニトリルが用いられ、酢酸ビニル、（メタ）アクリルアミド、イソプロピルマレイミドなどのビニル系モノマーも挙げられ、これらの1種若しくは複数で用いられる。

【0018】本発明で使用するビニル系モノマーとしては、メタクリル酸メチル（以下、MMAと称す）のような高いガラス転移温度のホモポリマーを形成するものが好適で、耐熱性、耐摩耗性、耐油性及び印刷適性が改善される。天然ゴム100重量部に対しモノマー5～100重量部好ましくは5～80重量部の割合である。

【0019】脱蛋白された天然ゴムMMAグラフト共重合体は、脱蛋白処理しない通常のものと比較し、常温での造膜性が優れている。

【0020】天然ゴムラテックスは蛋白質成分が乳化分散剤の機能を果たしているため、脱蛋白処理を行う場合、乳化分散剤成分を新たに添加する必要がある。脱蛋白処理用の界面活性剤として例えばカルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、リン酸エステル系等の非イオン系、ポリオキシアルキレンエーテル系、多価アルコールエステル系等のノニオン系活性剤やアシルアミノ酸塩、アルキルジメチルベタイン、アルキルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、アルキルジメチルアミノオキシド等の両性界面活性剤などがある。

【0021】天然ゴムラテックスをビニル系モノマーでグラフト共重合を行う場合は、ビニル系モノマーに乳化剤を加える方法と、天然ゴムラテックスに乳化剤を加える方法とがあり、選択したモノマーに応じて適宜どちらかの方法を選定する。乳化剤としては、前記例示した脱蛋白処理用の界面活性剤やアミン系界面活性剤、反応性界面活性剤のうちの1種若しくは2種以上が用いられる。

【0022】ビニル系モノマーのグラフト重合用の開始剤については特に限定されないが、ベンゾイルパーオキシドやトープチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドなどの過酸化物とアミンの組合せのごときレドックス系開始剤などが好適である。重合開始剤の添加量はビニル系モノマーに対し0.001～2重量%程度が好ましい。また、重合処理は窒素置換下に10～70℃で2～100時間行うことが望ましい。

【0023】脱蛋白処理された天然ゴムラテックスは既に市販されており、例えば住友ゴム工業株式会社製のFDPNR-1100、FDPNR-2100（商品名）がある。これらは、ケールダール法による測定で、蛋白質の含有量とその窒素に基づいておのおの0.061重量%（対固形分）、0.028重量%（対固形分）であった。また既に、脱蛋白天然ゴムMMAグラフト共重合ラテックスが、商品名レヂテックスMG-25PL、MG-40PL（株式会社レヂテックス製）として上市されている。

【0024】充填剤としては、酸化亜鉛、酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリン、活性白土、球状アルミナ、デンブン、シリカゲルなどの微細粒子が用いられ、単独若しくは複数組合せで用いられる。上記天然ゴムビニル系共重合ラテックスの粒径が0.2～2.0μmの広範囲の粒子径分布で、天然ゴム由来の飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸を含有していることから、充填剤の表面積及び吸油性から0.7～20μmの粒径分布で、ブロッキング防止、印刷適性、ポリマー皮膜強度の向上、感圧接着性のコントロールといった面から好ましくは1～15μmの粒径のシリカゲルや炭酸カルシウム、デンブンなどが使用される。上記グラフトゴム100重量部に対し5～300重量部配合することができる。

【0025】配合剤として、シートへの接着性、ポリマー皮膜の強化、塗工性、ラテックスの安定性向上等の目的で、合成ゴムラテックス例えばスチレン・ブタジエンゴムラテックスや合成樹脂エマルジョン例えばアクリルエマルジョンが適宜配合される。上記合成ゴムラテックス及び合成樹脂エマルジョンは、天然ゴムビニル系グラフト共重合ポリマー100乾燥重量部に対し、おのおの0~100乾燥重量部加えることができる。

【0026】添加剤として、小麦でんぷん、ポリビニルアルコール、顔料、着色染料、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、浸透剤、酸化防止剤、耐水化剤、防腐剤、撈水剤、安定剤等が適宜配合されても良い。天然ゴムビニル系グラフト共重合ポリマー100乾燥重量部に対し、上記添加剤は0~30乾燥重量部加えられる。

【0027】シートの種類は特に限定されないが、通常上質紙、中質紙、アート紙、ノンインパクトプリンター用紙（以下、NIPと称す）などの紙材の他、不織布、プラスチックフィルム等を用いることができる。

【0028】本発明にかかる可剥離性接着剤を塗工したシートは、接着剤の塗工量が平方メートル当り乾燥重量1~20gで塗工面同士が製品の状態で重なるようにシートの一部ないしは全面に塗工され、プレスロールまたはシート厚によりドライシーラーのロールギャップを調整するなどし、平方センチメートル当り40~300k

gに加圧されることにより接着状態になる。

【0029】以下、本発明の実施例について比較例と併せて説明する。

【0030】

【実施例1】脱蛋白天然ゴムラテックス（住友ゴム工業株式会社製の商品名FDPNR-1100、固形分60%）に純水を加えてゴム固形分濃度を44重量%とし、それにノニオン系界面活性剤を1重量%添加して、窒素置換して40℃に加温し、攪拌下にゴム固形分100重量部に対し25重量%のメタクリル酸メチルと0.2重量%の芳香族系過酸化物を加え、さらに0.1重量%のアミン化合物を希薄水溶液にして徐々に滴下し、滴下終了後さらに約3時間グラフト重合処理を継続させて加温を低下し、グラフト天然ゴムのラテックスを得た。上記脱蛋白天然ゴムラテックスの蛋白質の含有量がケールダール法による測定でその窒素に基づいて0.061重量%（対固形分）であったことから、このグラフト天然ゴムの蛋白質含有量は0.045重量%以下である。このグラフト天然ゴムにより下記配合で接着剤を調整し、平方メートル当り約81gのNIP紙の片面にバーコーダーを用いて平方メートル当り乾燥重量5~7gとなるように塗工し、テストサンプルを作成した。

【0031】

脱蛋白天然ゴムMMAグラフト共重合ラテックス

（ゴム100重量部に対しMMA25重量部） 100部（乾燥重量部）

シリカゲル

（ニップシルE-200、日本シリカ（株）製） 100部（乾燥重量部）

SBR

25部（乾燥重量部）

消泡剤

微量

水

540部

【0032】

【実施例2】常法により、脱蛋白天然ゴムラテックス（住友ゴム工業株式会社製の商品名FDPNR-1100、固形分60%）に純水を加えてゴム固形分濃度を40重量%とし、それにノニオン系界面活性剤を1重量%添加して、窒素置換して40℃に加温し、攪拌下にゴム固形分100重量部に対し40重量%のメタクリル酸メチルと0.2重量%の芳香族系過酸化物を加え、さらに0.1重量%のアミン化合物を希薄水溶液にして徐々に滴下し、滴下終了後さらに約3時間グラフト重合処理を

継続させて加温を低下し、グラフト天然ゴムのラテックスを得た。上記脱蛋白天然ゴムラテックスのケールダール法による測定で蛋白質の含有量がその窒素に基づいて0.061重量%（対固形分）であることから、このグラフト天然ゴムの蛋白質含有量は0.041重量%以下である。このグラフト天然ゴムにより下記配合で接着剤を調整し、実施例1と同様の方法でテストサンプルを作成した。

【0033】

脱蛋白天然ゴムMMAグラフト共重合ラテックス

（ゴム100重量部に対しMMA40重量部） 100部（乾燥重量部）

シリカゲル

（ニップシルE-200、日本シリカ（株）製） 80部（乾燥重量部）

SBR

25部（乾燥重量部）

消泡剤

微量

水

520部

【0034】

【比較例1】実施例1の脱蛋白天然ゴムラテックスに代

え、マレーシア産天然ゴムラテックス（固形分61.5%）を用いて常法により天然ゴムメタクリル酸メチルグ

ラフト共重合ラテックスを作成し、下記配合により接着剤を調整し、実施例1と同じ方法でテストサンプルを作成した。

【0035】

天然ゴムMMAグラフト共重合ラテックス
 (ゴム100重量部に対しMMA25重量部) 100部(乾燥重量部)
 シリカゲル
 (ニップシルE-200、日本シリカ(株)製) 100部(乾燥重量部)
 SBR 25部(乾燥重量部)
 消泡剤 微量
 水 540部

【0036】

【比較例2】実施例2の脱蛋白天然ゴムラテックスに代え、マレーシア産天然ゴムラテックス(固形分61.5%)を用いて常法により天然ゴムメタクリル酸メチルグ

ラフト共重合ラテックスを作成し、下記配合により接着剤を調整し、実施例2と同じ方法でテストサンプルを作成した。

【0037】

天然ゴムMMAグラフト共重合ラテックス
 (ゴム100重量部に対しMMA40重量部) 100部(乾燥重量部)
 シリカゲル
 (ニップシルE-200、日本シリカ(株)製) 100部(乾燥重量部)
 SBR 25部(乾燥重量部)
 消泡剤 微量
 水 520部

【0038】[評価方法]

(1) 経時接着力

実施例1~2、比較例1~2で得たテストサンプルを、接着剤塗工後1日、7日、30日間室温で保管した後、ドライシーラー(トッパン・フォームズ社製)を用いてシートを2つ折りして接着剤塗工面同士をロールギャップ130 μ mに設定して接着し、試料とした。各保管期間における接着強度を引張試験(島津製作所製オートグラフAGS-H型)により測定し、 $n=3$ で平均値を求めた。また、剥離状況を観察した。

【0039】(2) 経時剥離強度

接着剤塗工3日後、ドライシーラー(トッパン・フォームズ社製)を用いてテストサンプルシートを2つ折りして接着剤塗工面同士をロールギャップ130 μ mに設定して接着し、試料とした。接着後、1日、7日、30日間室温で保管した後、剥離強度を引張試験機(島津製作所製オートグラフAGS-H型)により測定し、 $n=3$ で平均値を求めた。また、剥離状況を観察した。

【0040】(3) 耐ブロッキング性

それぞれのテストサンプルの接着剤塗工面と無加工の紙面を対接させ、平方センチメートル当り500kgの圧力を加え、20℃で30分間放置後、耐ブロッキング性を評価した。

【0041】(4) 印刷適性

テストサンプルシートの接着剤を塗工した面にインクジェットプリンター(PM-670Cエプソン(株)製)により印字し、印刷時の臭いやインクのしみ等を評価した。

【0042】(5) 臭い

接着されたテストサンプルを手で剥離し、直に接着剤層の臭いを評価した。

【0043】(6) 耐摩耗性

テストサンプルを指でこすり、接着剤及び充填剤の脱落状態を調べた。

【0044】これらの比較結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

◎=優 ○=良 △=可 ×=不可

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
(1) 接着力 (N/50mm)	1日	4.0	3.4	3.2	3.0
	7日	4.0	3.4	2.8	2.1
	30日	3.8	3.1	2.4	2.0
	評価	◎	◎	△	△
(2) 剥離強度 (N/50mm)	1日	4.0	3.3	3.2	2.9
	7日	3.8	3.2	2.8	2.7
	30日	3.7	3.0	2.7	2.5
	評価	◎	◎	○	○
(3) 耐ブロッキング性		◎	◎	◎	◎
(4) 印刷適性		○	○	○	○
(5) 臭い		◎	◎	△	△
(6) 耐摩耗性		○	○	○	○

【0046】表1の結果が示すように、実施例と比較例との相対比較において、耐ブロッキング性、印刷適性及び耐摩耗性については大きな差は見られなかったが、経時接着力、経時剥離力及び臭いについては格段の差が生じた。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の可剥離性感圧接着剤組成物は、その接着剤基材に脱蛋白天然ゴムビニル系モノマーグラフト共重合ラテックスを成分とすることにより、接着剤塗工後の接着までの期間による接着力の低下を少なくし、また接着後の剥離されるまでの

期間の経時剥離強度の変化を少なくすることができ、接着剤及びそれを塗工したシートの利便性の向上をはかることができる。

【0048】また、脱蛋白天然ゴムビニル系モノマーグラフト共重合ラテックスを成分とすることにより、接着剤としての機能性を失うことなく寧ろ改善して、尚且つ天然ゴム由来の臭い（ゴム臭）とアレルギー原因物質を低減した接着剤及び接着剤塗工シートを得ることができ、公共性の高い郵便葉書や封筒などのビジネスフォーム用接着剤の公衆衛生性及び安全性を高めることができるものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード(参考)

C 0 9 J 121/02

C 0 9 J 121/02

201/00

201/00

(72)発明者 藤原 章裕

神奈川県愛甲郡愛川町中津3318-2 株式会社レヂテックス内

Fターム(参考) 2C005 WA03

4F100 AA20H AH03A AH03H AK01A
AK11A AK25A AL04A AL05A
AN01A AT00B BA02 CA23
EH46 EH462 GB90 JL13A
JL14 JL14A JM01A YY00A
4J004 AA04 AA05 AA10 AA18 AB01
CA01 CA02 CB01 CB02 CC02
FA01
4J026 AA06 BA05 BA20 BA27 BA30
BA31 BA32 BA38 BB01 CA08
DB04 DB15 DB16 DB40 FA04
GA01 GA02 GA08 GA09
4J040 BA112 CA082 DF002 DL031
HA136 HA196 HA306 HA356
JA03 JA09 JB09 KA42 NA21
PA23

THIS PAGE BLANK (USPTO)